

## Process for isolating trioxane from aqueous trioxane solutions by means of separation by distillation

Publication number: DE3621722

Publication date: 1988-01-14

Inventor: KUEPPENBENDER HERBERT (DE); REIS HELMUT (DE)

Applicant: KUEPPENBENDER HERBERT (DE); REIS HELMUT (DE)

Classification:

- International: C07D323/06; C07D323/00; (IPC1-7): C07D323/06

- european: C07D323/06B

Application number: DE19863621722 19860628

Priority number(s): DE19863621722 19860628

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE3621722

The invention relates to a process for isolating trioxane from aqueous trioxane solutions by means of separation by distillation, according to which the vapour mixture distilled off from the evaporator in the heating of an aqueous trioxane solution to boiling is subjected in a first stage to a fractional condensation in a dephlegmator, arranged immediately after the evaporator, in the presence of an inert gas stream with a vortex motion, the water portion of the vapour mixture being condensed and separated off, and in a second stage the resulting trioxane portion of the vapour mixture is condensed in an absorber or condenser arranged directly downstream of the dephlegmator, in the presence of an inert gas stream while maintaining the vortex motion, and the trioxane is isolated in a separator. The process of the invention can be applied to all aqueous trioxane solutions independently of their trioxane content and independently of whether they contain further components originating, for example, from the preparation of the trioxane.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 3621722 C2**

⑯ Int. Cl. 4:  
**C07D 323/06**

⑯ Aktenzeichen: P 36 21 722.0-44  
⑯ Anmeldetag: 28. 6. 86  
⑯ Offenlegungstag: 14. 1. 88  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 30. 11. 89

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Küppenbender, Herbert, 6272 Niedernhausen, DE;  
Reis, Helmut, 8751 Hofstetten, DE

⑯ Vertreter:

Lotterhos, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

⑯ Erfinder:

gleich Patentinhaber

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 15 43 340  
FR 14 79 087

⑯ Verfahren zur Isolierung von Trioxan aus wäßrigen Trioxanlösungen durch destillative Trennung

DE 3621722 C2

## Beschreibung

Trioxan gewinnt zunehmend an Bedeutung, z.B. als Zwischenprodukt für die Produktion von Polyacetalen. Es wird durch Trimerisierung von Formaldehyd erhalten, wobei gewöhnlich von einer wäßrigen Formalinlösung mit einem Formaldehydgehalt im Bereich von etwa 30 bis 70% ausgegangen wird, die in einem Trioxanreaktor in Gegenwart eines Säurekatalysators zum Sieden erhitzt wird. Hierbei wird aus dem Trioxanreaktor ein Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, der sogenannte Synthesedampf abdestilliert, der gewöhnlich zur Erhöhung der Trioxankonzentration durch eine, dem Trioxanreaktor nachgeschaltete, Kolonne geleitet wird, wobei vorwiegend Wasser und Formaldehyd in den Kolonnenkumpf gehen, während am Kolonnenkopf eine Trioxan-Wasser-Formaldehyd-Mischung erhalten wird, die Trioxan, Wasser und Formaldehyd im Verhältnis von etwa 35 : 50 : 15 enthält.

Da Trioxan mit 30% Wasser bekanntlich ein Azeotrop bildet, das einer Isolierung des Trioxans auf dem üblichen Destillationsweg entgegensteht, wird zur Abtrennung des Wassers und zur Isolierung des Trioxans in reiner Form aus der am Kolonnenkopf erhaltenen wäßrigen Trioxanlösung gewöhnlich eine Extraktionsbehandlung mit einem inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, vorzugsweise den Chlorkohlenwasserstoffen: Methylchlorid oder Äthylchlorid, oder Benzol, benutzt.

Die mit der Extraktionsbehandlung verbundenen Nachteile bestehen nicht nur darin, daß die Abtrennung des Trioxans vom Extraktionsmittel und dessen Reinigung vor der Wiederverwendung zusätzliche Arbeitsgänge erfordert. Sie bestehen vor allem darin, daß es sich beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln gewöhnlich nicht vermeiden läßt, daß Lösungsmittel in die Abwasser gelangen und in die Atmosphäre entweichen, in der die organischen Lösungsmittel und insbesondere die Chlorkohlenwasserstoffe im Zusammenwirken mit UV-Strahlung zu einer starken Umweltbelastung werden können.

Es wurde gefunden, daß sich die bei der Isolierung von reinem Trioxan aus wäßrigen Trioxanlösungen bislang üblichen Lösungsmittlextraktionen sowie die damit verbundenen Nachteile in überraschend einfacher Weise umgehen lassen, wenn man das beim Erhitzen einer wäßrigen Trioxanlösung zum Sieden erhaltenen Dampfgemisch

- a) in erster Stufe in Gegenwart eines Inertgasstromes einer fraktionierten Kondensation in einer dem Verdampfer unmittelbar nachgeordneten Destillationskolonne unterwirft, die auf einem Temperaturbereich von 60 bis 95°C gehalten wird und dabei den Wasseranteil des Dampfgemisches kondensiert und abtrennt,
- b) in zweiter Stufe den so erhaltenen Trioxananteil des Dampfgemisches in Gegenwart eines Inertgasstromes in einem der Destillationskolonne unmittelbar nachgeordneten Absorber oder Kondensator kondensiert und
- c) das Trioxan in einem Abscheider isoliert.

Anstelle der Destillationskolonne kann in Stufe a) auch ein Dephlegmator verwendet werden.

Da der in Stufe a) durch partielle Kondensation abgeschiedene Wasseranteil des aus dem Verdampfer abde-

stillierenden Dampfgemisches praktisch kein Trioxan mehr enthält, gelingt es, mit der Verfahrensführung gemäß der Erfindung, aus Wasser und Trioxan enthaltenen Dampfgemischen selektiv den gesamten Wasseranteil zu entfernen. Aus praktischen Gründen wird die Wasserentfernung nur so weit geführt, daß in Stufe b) der Absorber- oder Kondensator-Stufe ein wasserarmes Trioxankondensat mit einem Trioxangehalt von mindestens 90 Gew.% abgeschieden wird, das sich ohne Schwierigkeiten in an sich bekannter Weise, z.B. durch Kristallisation auf wasserfreies, reines Trioxan aufarbeiten läßt.

Der Dephlegmator in Stufe a) wird mit temperiertem Wasser auf einem Temperaturbereich von 60 bis 95°C, vorzugsweise von 80 bis 90°C, insbesondere auf 85 bis 87°C gehalten.

Die Zusammensetzung des Inertgases ist nicht kritisch. Einige Beispiele hierfür sind: Stickstoff, sauerstoffarme Luft.

Der Inertgasstrom wird zweckmäßig im Kreislauf geführt, um Verluste an mitgerissenem Trioxan zu vermeiden. Er kann in den Verdampfer oder in den unteren Teil des Dephlegmators oder aber auch in die Verbindungsleitung zwischen Verdampfer und Dephlegmator eingeleitet werden. Vorzugsweise wird der Inertgasstrom in den Bodenteil des Verdampfers eingeleitet, um eine gute Verteilung des Inertgases in der im Verdampfer enthaltenen Lösung zu erzielen. Zu diesem Zweck kann der Verdampfer mit Einrichtungen, wie Füllkörpern tragenden Verteilerböden, ausgestattet werden, um die bereits mit der Einleitung des Inertgasstromes in die Verdampferlösung erzielte Dispersion des Inertgases in der Flüssigkeit des Verdampfers zu verstärken bzw. eine gute Vermischung zwischen Inertgas und dem Trioxan enthaltenden Dampfgemisch im Dephlegmator und in dem Absorber bzw. Kondensator zu gewährleisten.

Die destillative Trennung der Erfindung kann auf wäßrige Trioxanlösungen unabhängig von deren Trioxangehalt angewandt werden, sie kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Wird das destillative Trennungsverfahren der Erfindung diskontinuierlich durchgeführt, kann der in Stufe a) durch partielle Kondensation abgeschiedene Wasseranteil des Dampfgemisches in den Verdampfer zur Aufrechterhaltung der notwendigen Flüssigkeitsmenge zurückgeleitet werden. Wird dagegen dem Verdampfer ständig neue Flüssigkeit zugeführt, wie das beim kontinuierlichen Verfahren der Fall ist, wird der durch partielle Kondensation abgeschiedene Wasseranteil aus dem System herausgeführt.

Besonders vorteilhaft ist jedoch die Anwendung des Trennverfahrens der Erfindung auf wäßrige Trioxan-Formaldehyd-Lösungen, die Trioxan, Wasser und Formaldehyd etwa im Verhältnis von 35 : 48 : 17 Gew.% enthalten. Derartige Lösungen werden bei den üblichen Trioxanverfahren am Kopf der Rektifizierungskolonne erhalten, die gewöhnlich dem Trioxanreaktor — zur Erhöhung der Trioxankonzentration im Synthesedampf — nachgeordnet werden.

Dem destillativen Trennverfahren gemäß Erfindung kann aber auch eine saure etwa 30 bis 70%ige Formalinlösung unterworfen werden, wie sie bei der Trioxanherstellung verwendet wird. Beim Erhitzen zum Sieden bildet sich in diesen Lösungen Trioxan in situ, das in dem abdestillierenden Dampfgemisch, dem Synthesedampf, neben Wasser und Formaldehyd enthalten ist. Bei der partiellen Kondensation dieses Synthesedampfes im Dephlegmator in Gegenwart eines Inertgasstromes

wird zusammen mit dem Wasseranteil des Dampfgemisches auch der Formaldehyd kondensiert und abgetrennt oder in den Trioxanreaktor zurückgeleitet, je nachdem ob das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird. Der so erhaltene Trioxanteil des Synthesizedampfes wird dann zusammen mit dem Inertgasstrom in einen dem Dephlegmator unmittelbar nachgeordneten Absorber oder Kondensator geleitet und dort in Gegenwart des Inertgasstromes kondensiert. Das so erhaltene rohe Trioxan kann ohne Schwierigkeiten auf reines Trioxan aufgearbeitet werden.

Das destillative Trennverfahren der Erfindung läßt sich auch auf saure Formalinlösungen anwenden, in die der Inertgasstrom zusammen mit gasförmigem Formaldehyd eingeleitet wird und in denen sich das Trioxan beim Erhitzen *in situ* bildet. Bei dem Formaldehyd enthaltenden Inertgasstrom kann es sich auch um einen aus der katalytischen Methanolxydation, z.B. dem Formox-Verfahren oder dem Silberkontaktverfahren, stammenden Formaldehydgasstrom handeln. In diesen Fällen macht das inerte Begleitgas des Formaldehyds die gesonderte Inertgaszuführung überflüssig.

Das Verhältnis von Inertgas zu Flüssigkeitsdampf ist nicht kritisch. Es wird entweder durch das Trioxanherstellungsverfahren oder durch das Erreichen der Gas-sättigungsgrenze, des Taupunktes, der druck- und temperaturabhängig ist, bestimmt. Geht man bei Verfahrensdurchführung von einer wäßrigen Trioxanlösung aus, die verdampft wird, so führt man dem Dampfgemisch nur so viel Energie zu, daß der Taupunkt nicht unterschritten wird. Bei einer Beladung des Inertgases mit den Trioxan und Wasser enthaltenden Dampfgemischen bis nahe an den Taupunkt sind die besten Ergebnisse zu erzielen und der apparative Aufwand ist am geringsten.

Mit dem Trennverfahren der Erfindung kann aus den Trioxan, Wasser und gegebenenfalls Formaldehyd enthaltenden Dampfgemischen theoretisch der gesamte Wasseranteil durch die partielle Kondensation im Dephlegmator entfernt werden. Da aber der Wasserabscheidungsgrad und die Kühlflächengröße im Dephlegmator asymptotisch verlaufen, würde die 100%ige Entfernung des Wasseranteils eine unendlich große Kühlfläche im Dephlegmator erfordern. Infolgedessen wird aus wirtschaftlichen Gründen die Entfernung des Wasseranteils im Dephlegmator nur so weit geführt, daß dann noch verbleibende Restanteile an Wasser die weitere Aufarbeitung des Trioxans auf reines Produkt nicht stören. Dies ist der Fall, wenn der Wassergehalt des im Absorber oder Kondensator in Gegenwart eines Inertgases kondensierten Trioxans nicht mehr als 10 Gew.% beträgt.

Die Frage, ob in Stufe b) ein Absorber oder ein Kondensator eingesetzt wird, hängt vom Verhältnis von Dampfmischung zu Inertgas ab. Bei hohem Inertgasanteil wird ein Absorber, bei geringerem Inertgasanteil ein Kondensator benutzt.

Das destillative Trennverfahren der Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

In einem Verdampfer erhielt man 1400 g einer wäßrigen Trioxanlösung mit einem Trioxangehalt von 50 Gew.% unter Hindurcheiten eines Stickstoffstromes, der in den unteren Teil des Verdampfers unter Erzeugung einer Wirbelbewegung eingeleitet und im Kreis-

lauf geführt wurde, zum Sieden und führte das aus dem Verdampfer abdestillierende Dampfgemisch zusammen mit dem Stickstoffstrom in einen, dem Verdampfer unmittelbar nachgeordneten Dephlegmator, in dem der Wasseranteil des Dampfgemisches im Temperaturbereich von 85 bis 87°C partiell kondensiert und anschließend in den Verdampfer zurückgeleitet wurde.

Der so erhaltene, vom Wasser weitgehend befreite Trioxananteil des Dampfgemisches wurde dann zusammen mit dem Stickstoffstrom in einen dem Dephlegmator unmittelbar nachgeordneten Kondensator geleitet und dort im Temperaturbereich von 30 bis 50°C in Gegenwart des Stickstoffstromes kondensiert und in den Abscheider geleitet, während der Stickstoffstrom in den Verdampfer zurückgeführt wurde.

Es wurden 715 g Trioxan mit einem Wassergehalt von 9,0 Gew.% erhalten. Die Ausbeute betrug 93%. Der Stickstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von 60 l/Std. zirkulieren gelassen.

Die Temperatur im Verdampfer betrug 92°C, sie stieg schlagartig auf 100°C an, nachdem das gesamte Trioxan abdestilliert war.

Die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn der aus dem Kondensator austretende Stickstoffstrom statt in den Verdampfer in die Verbindungsleitung zwischen Verdampfer und Dephlegmator zurückgeleitet wurde.

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit der Ausnahme, daß dem Verdampfer kontinuierlich eine wäßrige Trioxanlösung mit einem Trioxangehalt von 50 Gew.% in einer Menge von 0,47 l/Std. zugeführt und das im Dephlegmator kondensierte Wasser nicht in den Verdampfer zurückgeführt, sondern aus dem System herausgeführt wurde.

Die im Kondensator abgeschiedene Trioxanmenge betrug 705 g/Std.; das Trioxan hatte einen Wassergehalt von 8,3 Gew.%.

#### Beispiel 3

Anstelle der wäßrigen Trioxanlösung wurden 2 l einer zur Herstellung von Trioxan verwendeten 64%igen Formalinlösung, die 8 Gew.% Schwefelsäure und 0,8 Gew.% Phosphorsäure als Katalysator enthielt, unter Einleiten eines Stickstoffstromes zum Sieden erhitzt. Das dabei abdestillierende Dampfgemisch, der Synthesizedampf, der außer Wasser und Trioxan noch Formaldehyd enthielt, wurde zusammen mit dem Stickstoffstrom durch einen dem Trioxanreaktor unmittelbar nachgeordneten Dephlegmator, der auf einer Temperatur von 85 bis 87°C gehalten wurde, hindurchgeleitet, wobei durch partielle Kondensation der Wasseranteil zusammen mit dem Formaldehyd abgeschieden und aus dem System herausgeführt wurde.

Der so erhaltene Trioxananteil des Synthesizedampfes wurde dann zusammen mit dem Stickstoffstrom in einen dem Dephlegmator unmittelbar nachgeordneten Kondensator geleitet und dort im Temperaturbereich von 30 bis 50°C in Gegenwart des Stickstoffstromes kondensiert und in den Trioxanabscheider geleitet, während der Stickstoffstrom in den Trioxanreaktor zurückgeführt wurde. Der Stickstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von 60 l/Std. zirkulieren gelassen.

Es wurden 520 g Trioxan mit einem Wassergehalt von 9,2 Gew.% erhalten.

## Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch mit der Ausnahme, daß man dem Trioxanreaktor kontinuierlich aus einem Druckverdampfer gasförmigen Formaldehyd, 5 der in den zirkulierenden Stickstoffstrom eingeleitet wurde, zuführte.

Die im Kondensator in Gegenwart des Stickstoffgases abgeschiedene Trioxanmenge betrug 832 g/Std. und hatte einen Wassergehalt von 6,9 Gew.-%. 10

Stufe a) kondensierten Wasseranteil des aus dem Verdampfer abdestillierenden Dampfgemisches in den Verdampfer zurückleitet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Isolierung von Trioxan aus wäßrigen Trioxanlösungen durch destillative Trennung, 15 dadurch gekennzeichnet, daß man das beim Erhitzen einer wäßrigen Trioxanlösung zum Sieden aus dem Verdampfer abdestillierende Dampfgemisch
  - a) in erster Stufe in Gegenwart eines Inertgasstromes einer fraktionierten Kondensation in 20 einer dem Verdampfer unmittelbar nachgeordneten Destillationskolonne unverwirft, die auf einem Temperaturbereich von 60 bis 95°C gehalten wird und dabei den Wasseranteil des Dampfgemisches kondensiert und abtrennt, 25
  - b) in zweiter Stufe den so erhaltenen Trioxananteil des Dampfgemisches in Gegenwart eines Inertgasstromes in einem der Destillationskolonne unmittelbar nachgeordneten Absorber oder Kondensator kondensiert und 30
  - c) das Trioxan in einem Abscheider isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Inertgasstrom in den unteren Teil des Verdampfers oder in den unteren Teil des Destillationskolonne einleitet. 35
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Inertgasstrom im Kreislauf führt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der Destillationskolonne einen Dephlegmator benutzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Stickstoff oder sauerstoffarme Luft benutzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 45 dadurch gekennzeichnet, daß man der destillativen Trennung eine azeotrope Trioxan-Wassermischung oder eine wäßrige Trioxan-Formaldehydlösung, die Trioxan, Wasser und Formaldehyd etwa im Verhältnis von 35 : 48 : 17 Gew.-% enthält, unterwirft.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der destillativen Trennung ein saures, Trioxan, Wasser und Formaldehyd enthaltendes Gemisch unterwirft.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der destillativen Trennung ein saures Trioxan, Wasser und Formaldehyd enthaltendes Gemisch unterwirft, das durch Einleiten eines Formaldehyd enthaltenden Inertgasstromes in eine saure Formalinlösung erhalten wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Formaldehyd enthaltenden Inertgasstrom den von einer katalytischen Methanoloxydation stammenden Formaldehydgasstrom, 65 einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den in der